Studien

über

Platinmetalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LIBRARY BIBL.

vorgelegt von

Karl Maisch
aus Neu-Ulm.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Dezember 1909.

Erlangen 1909.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Dekan: Herr Prof. Dr. Luchs.
Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

I. Zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Palladiums.

A. Gutbier und F. Falko haben kürzlich gezeigt[1]), dass das von M. Frenkel[2]) ausgearbeitete, von ihnen nur wenig modifizierte Verfahren zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Palladiums von Chlor zufriedenstellende Resultate lieferte.

Bei der Analyse einiger Palladiumverbindungen, mit denen sich Herr Professor Dr. A. Gutbier jüngst zu beschäftigen hatte, musste aber die Gegenwart von Kali- oder Natronlauge vermieden werden. Es wurden daher diese Bestimmungen mit Hilfe von Hydrazinsulfat ausgeführt und zur Erlangung von befriedigenden Resultaten eine Reihe von Versuchen angestellt, mit denen ich betraut wurde.

Es sollen hiervon in Kürze einige mitgeteilt werden.

Aus der einschlägigen Literatur ist zu entnehmen:

A. Gutbier[3]) hat im Jahre 1902 darauf hingewiesen, dass Hydrazinhydrat Lösungen von Palladochlorid zu Metall reduziert und dass man auf diesem Wege leicht zu kolloidalem Palladium gelangt, über das A. Gutbier und G. Hofmeier[4]) später ausführlich berichtet haben.

---

1) Z. anal. Chemie. **48**, (1909) 555.
2) Z. anorg. Chemie, **1**, (1892) 228.
3) Z. anorg. Chemie. **32**, (1902) 353.
4) J. prakt. Chem. [2] **71**, (1905) 363.

Im Jahre 1904 haben C. Paal und Conrad Amberger[1]) nach der eleganten Paalschen Methode hochprozentiges kolloidales Palladium erhalten, indem sie eine mit Palladochlorid versetzte und überschüssige Natronlauge enthaltende wässrige Lösung von protalbinsaurem Natrium mit Hydrazinhydrat erhitzten.

Einige Monate später hat P. Jannasch — übrigens ohne die Versuche von A. Gutbier oder von C. Paal und Conrad Amberger zu erwähnen — im Gemeinschaft mit W. Bettges[2]) und L. Rostosky[3]) über die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin und über die Trennung des Palladiums in mineralsaurer Lösung durch Hydrazin berichtet und angegeben, dass der durch Hydrazinsulfat bewirkte Niederschlag nicht reines Palladium sei, sondern im Mittel 7,2% Sauerstoff enthalte.

Im Gegensatz zu diesen Angaben P. Jannasch's bewiesen 1905 A. Gutbier und G. Hofmeier[4]), dass Hydrazinhydrat aus Palladochloridlösungen Metall ausscheidet und in Übereinstimmung mit diesen Befunden teilten wenig später C. Paal und Conrad Amberger[5]) als Resultat eingehender Untersuchungen mit, dass Palladiumsalze sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung durch Hydrazin zu elementarem Palladium reduziert werden.

R. Amberg[6]) hat schliesslich noch versucht, das Atomgewicht des Palladiums mittelst Hydrazin zu be-

---

1) Ber. **37**, (1904) 124.
2) Ber. **37**, (1904) 2210.
3) Ber. **37**, (1904) 2441.
4) J. prakt. Chem. [2] **71**, (1905) 363.
5) Ber. **38**, (1905) 1388.
6) Ann. **341**, (1905) 235.

stimmen und auch über die mit Hilfe dieses Reduktionsmittels bewirkte Trennung von Chlor und Palladium berichtet.

Zu den Versuchen, die hier beschrieben werden sollen, wurden als Analysensubstanzen Ammoniumtetrachloropalladoat, $(NH_4)_2PdCl_4$[1]), und das entsprechende Bromosalz $(NH_4)_2PdBr_4$, benutzt. Beide waren nach bekannten Verfahren[2]) aus chemisch reinem Palladium dargestellt und so rein, wie Halogenopalladoate überhaupt zu gewinnen sind[3]). Sie enthielten, wie ich im Mittel von je drei nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren[4]) — Erhitzen der Substanzen im Wasserstoffstrom und Abkühlen des Palladiums unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd — ausgeführten Analysen ermittelte, 37,31 bzw. 22,89% Palladium, während sich 37,49 bzw. 23,07% berechnen.

Als Reduktionsmittel diente zu allen Versuchen Hydrazinsulfat, das man aus dem Handelsprodukte durch Umkrystallisieren rein gewann.

Ich habe zunächst die Palladiumniederschläge, die nach weiter unten beschriebener Weise teils in Form metallglänzender Flitter, teils als tiefschwarzes Pulver erhalten werden, nochmals nach dem von C. Paal und Conrad Amberger[5]) mitgeteilten Verfahren aber unter

1) P. Jannasch und W. Bettges bezeichnen als „Palladiumammoniumchlorür", ein Produkt, das sie aus ammoniakalischer Lösung durch Chlorwasserstoff gefällt haben. Wir machen darauf aufmerksam, dass so unmöglich Chlorosalz entstehen kann, sondern Palladosamminchlorid, also eine Einlagerungsverbindung, erhalten wird.

2) Ber. **38**, (1905) 2385.

3) J. prakt. Chem. [2] **79**, (1909) 237.

4) J. prakt. Chem. [2] **79**, (1909) 245.

5) Ber. **38**, (1905) 1388.

Verwendung eines absolut sauerstoffreien Kohlendioxydstromes untersucht und in Übereinstimmung mit den genannten Autoren und den früheren Resultaten wiederum gefunden, dass elementares Palladium vorliegt. Es brauchen daher die analytischen Befunde hier nicht noch einmal mitgeteilt werden; es soll nur kurz angegeben werden, dass alle direkt erhaltenen Produkte sich spielend leicht in Königswasser lösten. Die von P. Jannasch und W. Bettges mitgeteilten Resultate konnten in keinem Falle bestätigt werden; so dürfte wohl die von den genannten Autoren geäusserte Vermutung, dass auch andere Reduktionsmittel nicht metallisches Palladium, sondern Oxydgemische liefern, hinfällig sein.

Um bei den Analysen selbst das Palladium in Form der metallglänzenden Niederschläge zu erhalten, die sich, wie aus einer Reihe von Versuchen hervorging, leichter auswaschen lassen und im Allgemeinen weit brauchbarer sind, als die schwarzen pulverförmigen Fällungen, genügt es, nicht zu stark konzentrierte Lösungen der Halogenopalladoate anzuwenden, so dass sich zunächst selbst bei Siedehitze vorübergehend das flüssige Hydrosol des Palladiums zu bilden und sich dann schnell unter Abscheidung der gewünschten Metallmodifikation zu zersetzen vermag.

Man kann diesen metallglänzenden Niederschlag auch aus konzentrierten Lösungen erhalten, wenn man, wie R. Amberg gezeigt hat, das Reaktionsgemisch erst nach Zusatz des Fällungsmittels erwärmt. Unter solchen Bedingungen entsteht zunächst immer das von. P. Jannasch, W. Bettges und L. Rostosky beschriebene, auch von C. Paal und Conrad Amberger sowie von R. Amberg beobachtete, gelbgefärbte Zwischenprodukt, für das P. Jannasch und L. Rostosky die

Zusammensetzung $2PdCl_2$, N_2H_4, $3H_2O$ wahrscheinlich gemacht haben. Arbeitet man dagegen mit konzentrierten Lösungen in der Siedehitze, so erhält man auf Zusatz des Reduktionsmittels immer augenblicklich Abscheidung von Metall und zwar stets in Form der obenerwähnten, schwarzen, fast als schwammig zu bezeichnenden Produkte, die sich relativ schlecht auswaschen lassen und deren Entstehung ich durch meine Arbeitsweise nach Möglichkeit verhindert habe.

Ich führte die Analysen nach folgendem Verfahren aus:

I. Fällung des Palladiums aus saurer Lösung.

Lösungen abgewogener Mengen von Ammoniumtetrachloro- bzw. Bromopalladoat in stark verdünnter Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure werden mit Wasser auf mindestens 150 ccm verdünnt und bei Siedehitze mit siedendheissen Lösungen von Hydrazinsulfat vermischt. Stellt man nun das bedeckte Becherglas auf ein siedendes Wasserbad, so zersetzt sich das zunächst gebildete Palladiumsol schnell und vollständig, indem das Metall als glänzender Spiegel sich leicht an die Wandungen und an den Boden des Becherglases anlegt. Gleichzeitig tritt eine lebhafte, von der katalytischen Zersetzung des Hydrazins hervorgerufene Gasentwicklung auf, die bald nachlässt und schliesslich ganz aufhört. Auch neue Mengen von Hydrazinsulfat, die man später zur Prüfung auf quantitative Fällung hinzusetzt, sind nach kurzer Zeit unter den gleichen Erscheinungen und mit grosser Geschwindigkeit zersetzt.

Durch diese Gasentwicklung wird gleichzeitig der sich, wie gesagt, nur leicht an die Gefässwandungen anlegende Niederschlag losgelöst, so dass man schliess-

lich die gesamte Menge des Palladiums am Boden des Becherglases vorfindet. Man kann die Loslösung des Metalls natürlich durch vorsichtiges Umschwenken des immer bedeckt zu haltenden Gefässes beschleunigen.

Nach längstens 20 Minuten ist die Abscheidung des Palladiums beendigt und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wasserhell. Jetzt wird, wenn vollständige Abscheidung konstatiert ist, das Reaktionsgemisch zur Zerstörung von etwa vorhandenem festem Palladiumsol im bedeckten Becherglas etwa eine halbe Stunde lang auf einem Asbesteller in lebhaftem Sieden erhalten. P. Jannasch und seine Mitarbeiter haben auf die Beständigkeit von festem Palladiumsol keine Rücksicht genommen, das nur auf dem Wasserbad erhitzte Reaktionsgemisch abkühlen lassen und den Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen. Da bei einigen von mir nach der Vorschrift von P. Jannasch und W. Bettges ausgeführten Analysen das Waschwasser kolloidales Palladium mitführte, habe ich das Erhitzen über freier Flamme immer und mit grossem Vorteile angewandt.

Man lässt nun etwas abkühlen und giesst, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, die über ihm stehende klare Flüssigkeit durch ein quantitatives Filter ab. Der Niederschlag selbst wird so oft mit geringen Wassermengen, die man durch das gleiche Filter abgiesst, ausgekocht, bis das zuletzt durch das Filter geflossene Wasser frei von Halogenwasserstoff und Schwefelsäure ist. Dann erst wird das Palladium quantitativ auf das Filter übergespült und noch mit heissem Wasser gewaschen.

Man trocknet bei 105°, verascht das Filter getrennt vom Niederschlage in einem gewogenen Rosetiegel bzw., was bei einiger Übung gut gelingt, im gewogenen Porzellanschiffchen, fügt dann das Metall hinzu

glüht erst kurze Zeit an der Luft, dann im Wasserstoffstrom und schliesslich unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd, unter dem man auch erkalten lässt. Dieses Verfahren wird bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat erweist sich als frei von Palladium.

Erhalten wurden so folgende Resultate:

a) für Ammoniumtetrachloropalladoat:

Angewandt: gr Substanz.	Gefunden: gr Pd.	Gefunden: % Pd.	Berechnet: % Pd.
0.1298	0.0485	37.36	37.49
0.1852	0.0693	37.41	37.49

und

b) für Ammoniumtetrabromopalladoat:

Angewandt: gr Substanz.	Gefunden: gr Pd.	Gefunden: % Pd.	Berechnet: % Pd.
0.1023	0.0283	22.77	23.07
0.1565	0.0357	22.81	23.07

II. Fällung des Palladiums aus ammoniakalischer Lösung.

Die weiter unten beschriebenen Versuche, die eine Trennung des Palladiums von den Halogenen bezweckten, erheischten eine Untersuchung über die Fällbarkeit des Palladiums durch Hydrazinsulfat aus ammoniakalischer Lösung.

R. Amberg hat sich schon dieses Verfahrens bei der Revision des Atomgewichts von Palladium bedient und, indem er nach den Vorschriften von P. Jannasch und W. Bettges arbeitete, gefunden, dass „ein Teil des Palladiums noch kurze Zeit nach der Fällung als kolloidale Lösung zurückbleibt, die man entweder sofort durch Zusatz von Ammonnitrat oder durch etwa zweistündiges Stehen ohne Einführung dritter Substanzen zerstören kann".

R. Amberg führte daher seine Bestimmungen so aus, „dass zu der nach der Vorschrift von Jannasch verdünnten Lösung kaltgesättigte Hydrazinsulfatlösung im Überschuss zugesetzt und die kalte oder vorher erwärmte Lösung noch 20 bis 30 Minuten auf Wasserbadtemperatur gehalten und dann noch etwa zwei Stunden sich selbst überlassen wurde".

Eigene Versuche lehrten mich, dass auf diese Weise wohl das flüssige, nicht aber das feste Hydrosol des Palladiums quantitativ zerstört wird. Als beste Bedingungen wurden wieder die oben geschilderten erkannt. Ich habe infolgedessen die abgewogene Menge des Halogenosalzes in verdünntem wässerigen Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit mit Wasser genügend verdünnt, und erst bei Siedehitze mit einer ebenfalls siedendheissen

Hydrazinsulfatlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nun in der oben beschriebenen Weise weiterbehandelt. Nach etwa einer halben Stunde enthält beim Erhitzen auf den Asbestteller auch das aus schwach ammonikalischer Lösung gefällte Metall kein festes Palladiumsol mehr und die Filtrate erweisen sich als frei von Metall.

Zwei nach dieser Methode ausgeführte Analysen lieferten folgendes Resultat:

für Ammoniumtetrachloropalladoat:

Angewandt: gr Substanz.	Gefunden: gr Pd.	Gefunden: % Pd.	Berechnet: % Pd.
0,1782	0,0665	37,31	37,49
0,1902	0,0712	37,43	37,49

III. Trennung des Palladiums von den Halogenen.

Für meine Untersuchungen kam die Trennung des Palladiums von Chlor und Brom in Betracht. Wie schon oben erwähnt, hat sich bereits R. Amberg mit der Trennung des Palladiums von Chlor mittels Hydrazinsulfat beschäftigt.

R. Amberg führt zur Begründung dieses Verfahrens Folgendes an:

„Silber wird dagegen“ — d. h. im Gegensatze zu Palladium — „wie ich unter vielfach variierten Ver-

suchsbedingungen feststellte, aus sauren und neutralen Lösungen nicht gefällt, so dass also die geringen Mengen noch übrig bleibenden Hydrazins nach dem Ansäuern der Lösung ohne Einfluss auf die nachfolgende Chlorbestimmung sind".

Unter den von mir eingehaltenen Bedingungen fand sich in der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit kein Hydrazin mehr vor, da das Reduktionsmittel durch die katalytischen Eigenschaften des feinverteilten Palladiums vollständig zerstört war. Andererseits stellte auch ich fest, dass eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung durch Hydrazinsulfat nicht verändert wird.

Zur Trennung des Palladiums von Chlor und Brom verfuhr ich so, dass ich das Palladium in der unter II. beschriebenen Weise ausfällte, die Flüssigkeit solange im Sieden erhielt, bis das Ammoniak vollständig vertrieben war, dann erst den Niederschlag abfiltrierte und zur Wägung brachte. In dem mit den Waschwässern vereinigten Filtrate wurde das Silberhalogenid, wie üblich, abgeschieden und im Neubauer-Tiegel gewogen.

Das Silberhalogenid wurde nach der Schlusswägung auf Palladium untersucht und frei davon befunden. Andererseits erwies sich auch das gewogenen Palladium halogenfrei.

Erhalten wurden folgende Resultate:

a) für Ammoniumtetrachloropalladoat:

Angewandt: gr Substanz.	Gefunden: gr Pd.	Gefunden: gr AgCl.	Gefunden °/₀: Pd.	Cl.	Berechnet °/₀: Pd.	Cl.
0,0610	0,0226	0,1234	37,05	50,01	37,49	49,83
0,1047	0,0390	0,2097	37,24	49,52	37,49	49,83

b) für Ammoniumtetrabromopalladoat:

Angewandt: gr Substanz.	Gefunden: gr Pd.	Gefunden: gr AgBr.	Gefunden% : Pd.	Br.	Berechnet% : Pd.	Br.
0,1822	0,0416	0,2954	22,83	68,99	23,07	69,14
0,1576	0,0359	0,2548	22,78	68,80	23,07	69,14

Studien über das Osmium.

Chlorosalze des Osmiums.

Theoretischer Teil.

Das zur vorliegenden Arbeit verwendete Osmium war von der Firma W. C. Heraeus in Hanau für Herrn Professor Dr. A. Gutbier besonders hergestellt und nach geheimzuhaltenden Verfahren gereinigt. Herr Professor Gutbier hat das Material selbst untersucht und wird später an anderem Orte Beweise dafür mitteilen, dass dieses Osmium chemisch rein war.

Mir wurde die Aufgabe gestellt, im Anschluss an die im Erlanger Laboratorium neu dargestellten Halogenosalze von Platinmetallen [1]) die Chlorosalze des Osmiums zu studieren.

Aus der Literatur ist zu entnehmen, dass von diesen bisher erhalten worden sind: das Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Silber-, Monomethyl- und Monoäthylammoniumhexachloroosmeat. Es war daher Hoffnung vorhanden, dass hier noch bedeutende Lücken ausgefüllt werden könnten.

Das Ammoniumhexachloroosmeat, $(NH_4)_2OsCl_6$, wurde

---

1) C.-B. **1905**, II, 22, 198, 297, 452, 1315; **1906**, I, 181, 1085, 1667; **1906**, II, 1479.

zuerst von Claus und Jakoby[1]) erhalten, indem sie zu der Lösung von Natriumhexachloroosmeat Ammoniumchlorid hinzufügten. Es fiel fast augenblicklich ein rotbrauner Niederschlag aus. Die Mutterlauge lieferte bei langsamem Abdampfen noch mehr desselben Salzes in grösseren schwarzbraunen Oktaedern. Fremy[2]) schmilzt Osmiridium in Tiegeln mit Kaliumnitrat zusammen, giesst die Schmelze auf ein Eisenblech aus, zerkleinert sie nach dem Erstarren und destilliert mit Salpetersäure. Aus dem mit Salzsäure gelösten Rückstand scheidet er durch Zusatz von Ammoniumchlorid Ammoniumhexachloroirideat und -osmeat ab und reduziert mit schwefliger Säure das Irideat zu leicht löslichem Ammoniumhexachloroiridiat, während der Niederschlag von Ammoniumhexachloroosmeat unverändert bleibt.

Das Natriumhexachloroosmeat, Na_2OsCl_6, $2H_2O$, wurde zuerst von Claus und Jakoby[3]) durch Erhitzen eines Gemenges von Osmiumoxysulfid und fein gepulvertem Natriumchlorid in einem feuchten Chlorstrom bis zum beginnenden Glühen dargestellt. Auch beim Aufschliessen des Osmiums nach der Wöhler'schen Methode wird das Natriumsalz erhalten und zwar durch Glühen eines innigen Gemenges von gleichen Teilen fein gepulverten Osmium und Natriumchlorid im getrockneten Chlorstrom. A. Rosenheim und E. Sasserath[4]) erhitzten schwefligosmiumsaures Natrium in einem trockenen Salzsäurestrom und erhielten ein schwarzes Produkt, das sich an der Luft bald ziegelrot färbte und sich als

1) N. Bull. Acad. Petersb. **6**, 106.
2) Compt. rend. **18**, 144.
3) N. Bull. Acad. Petersb. **6**, 163, 167.
3) Pogg. **31**, 161.
4) Z. anorg. Chem. **21**, 132, 133.

Na_2OsCl_6, 2 H_2O erwies. Reineres Natriumsalz und eine bessere Ausbeute gewannen sie durch Erhitzen von schwefligosmiumsaurem Natrium mit rauchender Salzsäure von D. 1,19. Das Salz löst sich unter Schwefeldioxydentwicklung auf und in der siedenden tief orangegefärbten Lösung beginnt eine Abscheidung von Natriumchlorid. Nachdem auf dem Wasserbad zur Trockene abgedampft ist, wird das Natriumhexachloroosmeat mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten der Lösung in orangefarbenen Krystallen gewonnen.

Das Kaliumhexachloroosmeat, K_2OsCl_6, stellte zuerst Berzelius [1]) dar, indem er gleiche Teile von gepulvertem Osmium und Kaliumchlorid innigst gemengt im Chlorstrom bis zum Beginn des Glühens erhitzte. Überschüssiges Kaliumchlorid zog er mit gekühltem Wasser aus. Den Rückstand löste er in heissem Wasser und liess verdunsten. Claus und Jakoby [2]) versetzten Osmiumtetroxydlösung mit Kaliumchlorid und Alkohol und dampften ab. Sie erhielten dabei dunkelbraune regelmässige Oktaeder von Kaliumhexachloroosmeat. Seubert [3]) gab zu der konzentrierten Lösung des Natriumsalzes eine Lösung von Kaliumchlorid in 50prozentigem Alkohol und erhielt dabei einen zinnoberroten Niederschlag derselben Verbindung.

Ich stellte diese drei Salze dar, indem ich Osmium mit dem gleichen Gewichte Natriumchlorid innigst mischte und dann im getrockneten Chlorstrom aufschloss. Das so gewonnene Natriumhexachloroosmeat ergab bei der Umsetzung mit Kalium- bzw. Ammoniumchlorid das

1) Pogg. **13**, 530.
2) N. Bull. Acad. Petersb. **6**, 152.
3) Ann. **261**, 257.

entsprechende Kalium- und Ammoniumsalz. Ausserdem erhielt ich Cäsium- und Rubidiumhexachloroosmeat, indem ich zu der konzentrierten Natriumsalzlösung Cäsium- und Rubidiumchlorid zufügte.

Monomethyl- und Monoäthylammoniumhexachloroosmeat, $[CH_3NH_3]_2OsCl_6$ und $[C_2H_5NH_3]_2OsCl_6$, wurden von L. Wintrebert[1]) erhalten, indem er konzentrierte Salzsäure auf eine Lösung von Monomethyl- bzw. Monoäthylammoniumosmyloxalat einwirken liess.

Er führt darüber aus: „Man muss, um die Reaktion vollständig zu machen und die Bildung eines Zwischenprodukts zu verhüten, einige Zeit kochen. Dieses Zwischenprodukt ist sehr wahrscheinlich das Osmylchlorür von Methylammonium. Bei der Reaktion wird Oxalsäure frei und gleichzeitig tritt auch Chlor auf. Der Vorgang ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$[CH_3NH_3]_2OsO_2[C_2O_4]_2 + 8\,HCl = [CH_3NH_3]_2OsCl_6 + 2\,H_2C_2O_4 + 2\,Cl + 2\,H_2O.$$

Da das Osmyloxalat nicht ganz rein ist, entsteht bei dieser Reaktion immer etwas Kaliumhexachloroosmeat, welches sich indessen seiner viel geringeren Löslichkeit wegen leicht entfernen lässt. Im Wasserstoffstrom erhitzt, verliert das Methylammoniumhexachloroosmeat bis 150° nicht an Gewicht, über 200° zersetzt es sich jedoch unter Entwicklung von Salzsäure und Methylammoniumchlorid“.

Ich erhielt diese beiden Verbindungen und ausserdem die Hexachloroosmeate von Dimethyl-, Trimethyl-,

1) Ann. chim. phys. [7] **28**, (1903) 15—144.

Diäthyl-, Triäthyl-, Normalpropyl-, Isopropyl-, Dipropyl-, Normalbutyl-, Isobutylammonium, Äthylen- und Propylendiammonium aus Natriumhexachloroosmeat und den Chloriden der entsprechenden Ammoniumverbindungen.

Über diese Versuche soll im Folgenden kurz berichtet werden:

Experimenteller Teil.

1. Aufschliessen von Osmium.

Um zu dem Ausgangsmaterial — Natriumhexachloroosmeat — zu gelangen, muss das Osmium aufgeschlossen werden. Während Wöhler einen feuchten Chlorstrom über ein glühendes Gemenge von Osmium und Natriumchlorid streichen lässt, wobei reichlich Osmiumtetroxyddämpfe entweichen und ein sehr beträchtliches Sublimat von Osmiumchloriden entsteht, wendet Seubert[1]) einen gut getrockneten Chlorstrom an und erhält hiebei direkt ein schwarzes Produkt, das sich als mit Natriumchlorid vermengtes Natriumhexachloroosmeat erweist. Er hat gefunden, dass das Aufschliessen besonders glatt verläuft, wenn das Gemisch des Metalls mit den Alkalichloriden unmittelbar vor der Aufschliessung nochmals im Wasserstoffstrom erhitzt wird. In diesem Falle bildet sich nämlich beim nachherigen Glühen im Chlorstrom nur ein sehr geringes rostfarbenes, auch grünes oder blaues Sublimat von Osmiumchloriden im vorderen Ende des Rohres und die Waschwässer, mit denen das Rohr ausgespült wurde, sowie der vorgelegte Alkohol geben auf Zusatz von Ammoniumchloridlösung nur einen unerheblichen Niederschlag von Ammoniumhexachloroosmeat. Verwendet man dagegen Osmium, das schon länger an der Luft

1) Ann. **261**, 257.

gelegen ist und den charakteristischen Geruch nach Überosmiumsäure angenommen hat, so wird die Menge der flüchtigen Produkte viel bedeutender und es zeigen sich unter denselben die farblosen Krystalle des Osmiumtetroxyds. Die Aufschliessung erfolgt am leichtesten und vollkommensten mit Natriumchlorid. Die Aufnahme des Chlors beginnt nach den Angaben Seubert's noch in der sichtbaren Rotglut und erfolgt mit solcher Schnelligkeit, dass, falls man nicht zur richtigen Zeit für einen ausreichenden Chlorstrom Sorge trägt, Luft durch den Sicherheitstrichter des Entwicklungskolbens eingesaugt wird, was dann die Bildung von etwas Überosmiumsäure und Oxychloriden zur Folge hat. Die Hitze wird schliesslich bis zur gelinden Rotglut gesteigert und einige Zeit so erhalten. Die zusammengesinterte Masse von wasserfreien Natriumhexachloroosmeat, welche nach beendigter Operation die Schiffchen erfüllt, erscheint in der Hitze fast schwarz, wird aber an feuchter Luft oder beim Behauchen infolge der Aufnahme von Krystallwasser hellmennigrot. Nach einer von Bunsen[1]) herrührenden Methode lässt sich die Aufschliessung auch durch Schmelzen mit Zink und nachheriges Glühen des Metallpulvers mit Chlorbaryum im feuchten Chlorstrom erreichen. Das dabei entstandene Sublimat von Osmiumchlorid löst sich im vorgelegten Alkohol mit roter Farbe und beim Versetzen dieser Lösung mit Ammoniumchlorid entsteht ein feurigroter Niederschlag von Ammoniumhexachloroosmeat.

Ich erfuhr im Anschluss an die von Wöhler angegebene und von Seubert umgestaltete Methode wie folgt:

---

1) Ber. **21**, 1841.

Das von der Firma Heraeus gelieferte Material, welches aus kleinen bläulichgrauen Metallkörnchen bestand, versuchte ich zunächst zu zerkleinern, musste aber bald davon absehen, da bei der ungemein grossen Härte des Metalls dies mit den in wissenschaftlichen Laboratorium zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht möglich war. Es wurde daher eine abgewogene Menge des Osmiums mit dem gleichen Gewichte ganz fein zerriebenen, getrockneten Natriumchlorids innigst gemengt und in kleine Porzellanschiffchen verteilt der Wirkung von Chlor ausgesetzt [1]). Der vorher graue Inhalt der Schiffchen färbte sich beim Erhitzen bald braun, grün und schwarz und an den Wandungen der Röhre setzte sich ein von rot in braun und dunkelgrün bis schwarz übergehendes Sublimat ab. Manchmal zeigten sich auch die farblosen Nadeln des Osmiumtetroxyds, sowie hie und da auch rotbraun gefärbte Krystalle. Erst, nachdem längere Zeit auf Rotglut erhitzt war, konnte ich ein ganz allmählich erfolgendes Zusammensintern des Inhalts der Schiffchen beobachten.

Ganz anders war allerdings der Verlauf, als mir später aus regenerierten Material fein verteiltes Osmium zur Verfügung stand. Hier trat fast momentan Schmelzung der ganzen Masse ein. Das Erglühen der Substanz, wie es Seubert beim Eintritt der Reaktion beschreibt, konnte ich nicht beobachten. In mehreren Fällen hatte ich mit Kohlenstoff verunreinigtes Material aufzuschliessen und es zeigte sich hierbei, dass es nicht möglich war, mit solchem Osmium einen, auch nur einigermassen brauchbaren Erfolg zu erzielen. Aus diesen

---

1) Der hierbei benützte Apparat wird von Herrn Professor Dr. A. Gutbier demnächst an anderer Stelle beschrieben werden.

Erfahrungen war der Schluss zu ziehen, dass für die Gestaltung der Ausbeute mehrere Faktoren von massgebender Bedeutung sind.

In erster Linie ist eine möglichst feine Verteilung, sowie vollkommenste Reinheit des Materials erforderlich, dann ist auch die genaueste und innigste Mischung von Osmium und Natriumchlorid im Verhältnisse 1 : 1 zu achten. Endlich muss der Chlorstrom sorgfältig getrocknet sein, um die Entstehung von viel Sublimat zu vermeiden. Während bei dem neu angewandten Material nahezu halbstündiges Glühen notwendig war, genügte bei dem regenerierten Osmium schon der Beginn der Rotglut für die Einleitung der Reaktion. Um ein Zerspringen der Röhre zu vermeiden, liess ich, nachdem die Umsetzung erfolgt und noch einige Zeit auf Rotglut erhitzt war, die Temperatur nur ganz langsam niedriger werden. Das Berussen der Röhre mit der leuchtenden Flamme eines Mikrobrenners erwies sich hierbei als vortreffliches Mittel um eine plötzliche Abkühlung und somit ein Zerspringen der Röhre zu verhindern. Nach dem Erkalten fand sich in den Schiffchen eine schwarzbraune bis schwarze, teils zusammgesinterte, teils geschmolzene Masse vor, die befeuchtet eine mennigrote Färbung annahm. Man löste in kaltem Wasser und filtrierte vom unaufgeschlossen gebliebenen Teil ab. Solange ich es mit zum ersten Male aufzuschliessendem Osmium zu tun hatte, war die Ausbeute sehr gering, während sie später bei dem regenerierten Material bedeutend besser wurde. Die wässrige Lösung des Natriumhexachloroosmeats war in konzentriertem Zustand prächtig rotgelb, in verdünnter Lösung hellgelb mit einem Stich ins Grünliche. Schon nach einigen Minuten zeigte eine Trübung und ein Umschlag in eine schmutziggrüne

Färbung an, dass die Lösung sich zersetzte. Dieselbe Erscheinung trat momentan beim geringsten Erwärmen ein. Ich wandte deshalb nur mehr starke Salzsäure zum Lösen an. Die salzsaure Lösung erwies sich als vollkommen beständig. Sie zeigte nach monatelangem Stehen noch keine Veränderung und zersetzte sich auch in der Siedehitze nicht. Das an den Wandungen der Röhre niedergeschlagene Sublimat ergab an der Luft eine schwarzgrüne gelatinöse Masse und beim Ausspülen mit Wasser erhielt man eine dunkelgrüne Lösung, die bald undurchsichtig und schwarz wurde und sehr stark nach Osmiumtetroxyd roch. Aus dieser Lösung liess sich durch Reduktionsmittel beinahe alles Osmium wieder gewinnen. Aus dem beim Aufschliessen in der ersten Vorlage befindlichen Alkohol konnte mit Ammoniumchlorid meist eine beträchtliche Menge von Ammoniumhexachloroosmeat erhalten werden.

Da die Lösung neben Natriumhexachloroosmeat immer noch überschüssiges Natriumchlorid enthielt, war eine Reinigung notwendig. Ich erreichte diese, indem ich unter sorgfältiger Eiskühlung in die Lösung einen lebhaften Strom von trockenem Chlorwasserstoff einleitete. Es fiel dann das überschüssige Natriumchlorid aus, allerdings nicht, ohne einen Teil des Natriumhexachloroosmeats als Mutterlauge miteinzuschliessen, weshalb ich mich veranlasst sah, dieses Natriumchloridmaterial beim Aufschliessen wieder zu verwenden. Über Glaswolle abfiltriert, wurde die Lösung noch einmal bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Bei weiterem Verdunsten im evakuierten Exsikkator erhielt ich prächtig ausgebildete, orangerote, lange, rhombische Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösten.

Da das Natriumhexachloroosmeat stets mit Spuren

von Natriumchlorid verunreinigt erhalten wurde, habe ich es nicht weiter untersucht.

2. Analytische Methoden.

Es wurden diejenigen Methoden gewählt, die bei grösster Einfachheit die beste Garantie für die Genauigkeit boten. Während früher die Analyse der Osmiumverbindungen infolge der ausserordentlich grossen Oxydierbarkeit des Metalls mit Schwierigkeiten verknüpft war, wurden diese Untersuchungen durch die von Rosenheim und Sassarath[1]) eingeführte Benützung des Gooch-Tiegels sehr vereinfacht.

Nach den im Erlanger Laboratorium gesammelten Erfahrungen analysierte ich in folgender Weise:

Um den Osmiumgehalt zu bestimmen, wurde die Substanz in ein vorher bis zur Gewichtskonstanz geglühtes und gewogenes Schiffchen eingewogen und das Schiffchen in eine weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht. Durch eine mit zwei Glashähnen versehene Gabelröhre waren die Reinigungsgefässe eines Wasserstoff- und eines Kohlendioxydentwicklungsapparats angeschlossen. Nachdem die Luft im Apparat durch Kohlendioxyd verdrängt war, wurde ein langsamer Wasserstoffstrom durch die Röhre geschickt und zunächst der Gasstrom kurz nach seinem Eintritt in die Röhre erhitzt, wobei mit der kleinen Flamme eines Mikrobrenners gearbeitet wurde. Allmählich wurde dann mit der Flamme näher an das Schiffchen herangegangen. Diese Vorsicht erwies sich als nötig, da bei schnellerem Erwärmen kleine Kryställchen aus dem Schiffchen sprangen und so Analysenfehler verursachten. Es

1) Z. anorg. Chem. **21**, 125.

konnte bei den anorganischen Salzen durch feines Zerreiben dem Springen der Substanz etwas vorgebeugt werden, bei den organischen Salzen zeigte sich ein Zerreiben als unzulässig. Wurde, wie oben beschrieben, langsam erhitzt, so begann die Substanz sich allmählich zu schwärzen, teilweise, besonders bei den organischen Salzen, zu schmelzen, während Salzsäure und die anderen flüchtigen Produkte mit überschüssigem Wasserstoff entwichen. Bei den anorganischen Salzen blieb ein schwarzes, fein verteiltes Pulver zurück, bei den organischen Salzen blättchenförmiges, metallglänzendes Osmium. Nachdem unter starkem Erhitzen die letzten Spuren von flüchtiger Substanz, sowie auch der Kohlenstoff entfernt waren, liess ich im Kohlendioxydstrom erkalten und brachte dann zur Wägung.

Lagen unflüchtige Alkaliverbindungen vor, so spülte ich den Inhalt des Schiffchens quantitativ in ein vorbereitetes und gewogenes Gutbier'sches Röhrchen[1]) und entfernte das Alkalichlorid durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und kochendem Wasser. Das Waschwasser wurde eingedampft und das Alkali darin nach der gewöhnlichen Methode als Sulfat bestimmt. Das Gutbier'sche Röhrchen wurde in eine sehr weite Röhre aus schwer schmelzbarem Glase übergeführt, in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet und dabei das Osmium gleichzeitig nochmals reduziert. Nach dem Erkalten unter Kohlendioxyd wurde dann gewogen.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Dumas-schen Methode ausgeführt.

Mit dem Filtrat, welches von der Analyse eines Alkalisalzes stammte, wurde eine Halogenbestimmung

1) C.-B. **1902**, 1294; **1904**, II, 847.

durch Fällen mit Silbernitrat ausgeführt und der Prozentsatz des an das Alkali gefundenen Chlors gefunden.

3. Alkalichlorosalze.

Bei der Zugabe des entsprechenden Alkalichlorids fallen die Salze als feines Krystallpulver aus; in diesem Zustande zeigen sie eine bedeutend hellere Färbung, als die aus der Mutterlauge oder beim Umkrystallisieren bei langsamem Verdunsten erhaltenen Krystalle. Die Färbung schwankt zwischen hell- und dunkelbraunrot. Die entstandenen Krystalle sind isomorph dem Kaliumhexachloroplatineat und gehören dem regulären Systeme an. Sie erscheinen in der Form von wohlausgebildeten kleinen Oktaedern, an denen gelegentlich auch untergeordnete Würfelflächen auftreten. Sie lösen sich schlecht in Wasser, schwierig in Salzsäure, gar nicht in Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich sehr bald, die salzsaure Lösung ist vollkommen beständig.

An dieser Stelle möchte ich es auch nicht versäumen, Herrn Professor Dr. H. Lenk, der die Güte hatte, die Untersuchung der Krystalle auszuführen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

1. Ammoniumhexachloroosmeat, $[NH_4]_2OsCl_6$.

Wurde zu Natriumhexachloroosmeatlösung eine alkoholische Lösung von Ammoniumchlorid gegeben, so entstand sofort ein mennigroter, feinpulvriger Niederschlag, der sorgfältig umkrystallisiert und getrocknet[1] wurde. Das Ammoniumhexachloroosmeat konnte auch

1) Das Trocknen wurde durch Ausbreiten des Faltenfilters auf einer dicken Lage Filtrierpapier und Bedecken mit einem umgestürzten Trichter an der Luft bewerkstelligt.

auf anderem Wege erhalten werden, indem nämlich das beim Aufschliessen an den Wandungen der Röhre abgesetzte Sublimat verwendet wurde. Ich erhielt aus diesem mit Salzsäure eine dunkelgrüne Lösung, die nach längerem Stehen oder beim Erhitzen goldgelb wurde. Ich konzentrierte durch Eindampfen und setzte alkoholische Ammoniumchloridlösung zu, worauf gleichfalls ein Niederschlag von Ammoniumhexachloroosmeat ausfiel. Das im Achatmörser fein zerriebene Salz lieferte ein karminrotes Pulver. In kaltem und in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, erwies es sich in Alkohol als unlöslich. Während das umkrystallisierte Salz ein weinrotes Krystallpulver lieferte, krystallisierten aus der Mutterlauge, schwarzbraune bis glänzendschwarze prächtige Oktaeder aus, die sich undurchsichtig und auch nicht mehr kantendurchscheinend zeigten. Häufig waren die Oktaeder taflig ausgebildet und andeutungsweise mit Würfelflächen kombiniert. Die Krystalle besassen lebhaften Glasglanz.

0,2514 gr Sbst.: 0,1089 gr Os. — 0,2218 gr Sbst.: 0,0962 gr Os. — 0,2862 gr Sbst.: 0,1248 gr Os.

$[NH_4]_2OsCl_6$. Ber. Os: 43,43 %. Gef. Os: 43,32 %; 43,38 %; 43,60 %.

II. Kaliumhexachloroosmeat, K_2OsCl_6.

Die konzentrierte, stark salzsaure Lösung von Natriumhexachloroosmeat wurde mit einer alkoholischen Lösung von reinem Kaliumchlorid versetzt. Es fiel augenblicklich ein feuerroter, fein krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus verdünnter Salzsäure mehrmals umkrystallisiert wurde. Auf dem Filter blieb dann ein rotbraunes Pulver zurück, das über Phosphorpentoxyd im Exsikkator getrocknet wurde und beim Zerreiben ein kirschrotes Pulver lieferte. In kaltem und heissen Wasser war es ziemlich leicht löslich, verhältnismässig

schwierig in Salzsäure, unlöslich in Alkohol. Wässrige Lösungen zersetzten sich momentan unter Grünfärbung und Trübung. Aus der Mutterlauge erhielt ich das Salz in Form von kleinen, aber sehr gut ausgebildeten Oktaedern, an denen häufig Andeutungen von Würfelflächen wahrzunehmen waren. Die rötlich kantendurchscheinenden Krystalle zeigten fast diamantartigen Glasglanz und kräftige Lichtbrechung.

0,2834 gr Sbst.: 0,1138 gr Os.
K_2OsCl_6. Ber. Os: 39,63 %. Gef. Os: 40,15 %.
0,2622 gr Sbst.: 0,0928 gr K_2SO_4 = 0,0417 gr K.
K_2OsCl_6. Ber. K: 16,24 %. Gef. K: 15,89 %.
0,2834 gr Sbst.: 0,1650 gr AgCl = 0,0408 gr Cl.
K_2OsCl_6. Ber. Cl_6: 44,13 %. Gef. Cl_2: 14,40 %
Ber. Cl_4: 29,43 %
Cl_6 : 43,83 %.

III. Caesiumhexachloroosmeat, Cs_2OsCl_6.

Das Natriumhexachloroosmeat oder das daraus durch Umsetzung mit Ammoniumchlorid erhaltene Ammoniumhexachloroosmeat wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von reinem Caesiumchlorid vermischt. Es erfolgte sofort die Abscheidung eines feinkrystallinischen ziegelroten Niederschlags. Das Filtrat war auch nur mehr schwach gefärbt, was bereits die Schwerlöslichkeit des Salzes verriet. In kaltem Wasser gleichfalls schwer löslich, war es in heissem Wasser etwas löslicher, ganz unlöslich in Alkohol. Der Niederschlag wurde mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen, wobei das Waschwasser nahezu farblos abfloss. Bei der Analyse des getrockneten Salzes wurde ein starkes Sprühen beobachtet, so dass beim Erhitzen nur äusserst langsam vorwärts gegangen werden konnte und mit grösster Vorsicht gearbeitet werden musste.

Das Caesiumsalz krystallisiert entsprechend dem Ammonium- und dem Kaliumsalz in kleinen, mit dem Mikroskop deutlich erkennbaren, himbeerroten Oktaedern von durchsichtiger Beschaffenheit und starkem, fast diamantartigen Glanze. Eine dreimal umkrystallisierte Probe dieses Salzes ergab ein hellziegelrotes, äusserst feinkrystallinisches Pulver.

0,0753 gr Sbst.: 0,0210 gr Os.
Cs_2OsCl_6. Ber. Os: 28,53%. Gef. Os: 27,89%.
0,1518 gr Sbst.: 0,0836 gr Cs_2SO_4 = 0,0612 gr Cs.
Cs_2OsCl_6. Ber. Cs: 39,68%. Gef. Cs: 40,34%.

IV. Rubidiumhexachloroosmeat, Rb_2OsCl_6.

Beim Zusammenbringen einer siedendheissen, salzsauren Lösung von Ammoniumhexachloroosmeat mit einer Lösung von reinem Rubidiumchlorid entstand ein rotbrauner krystallinischer Niederschlag von Rubidiumhexachlorroosmeat. Infolge der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in Salzsäure machte das Umkrystallisieren grosse Schwierigkeiten und waren beträchtliche Mengen Salzsäure dazu notwendig. Der Niederschlag konnte ruhig mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, da er hierin fast unlöslich war. Auch in heissem Wasser erwies er sich als verhältnismässig schwierig löslich, als unlöslich in Alkohol. Unter dem Miskroskop zeigten sich reguläre, dunkelbraunrote, zum Teil karminrot durchscheinende, zum Teil durchsichtige Oktaeder von starkem, fast diamantartigen Glanze.

0,1168 gr Sbst.: 0,0376 gr Os. — 0,0910 gr Sbst.: 0,0306 gr Os.
Rb_2OsCl_6. Ber. Os: 33,26%. Gef. Os: 32,28%; 33,63%.
0,0910 gr Sbst.: 0,0440 gr Rb_2SO_4 = 0,0281 gr Rb.
Rb_2OsCl_6. Ber. Rb: 29,72%. Gef. Rb: 30,94%.

Organische Ammoniumchlorosalze.

Beim Versetzen von Natriumhexachloroosmeatlösung mit dem Chloriden organischer Ammoniumverbindungen wurden prächtig krystallisierende, gelb- bis gelbrote und rotbraune Niederschläge erhalten, die sich durch wiederholtes Umkrystallieren leicht reinigen liessen. Sie waren leicht löslich in kaltem und heissen Wasser, sowie in Salzsäure. Während sich wässrige Lösungen sofort zersetzten, waren salzsaure Lösungen vollkommen beständig. In Alkohol waren die Methyl- und Äthylammoniumverbindungen schwer, Propyl- und Butylammoniumsalze leicht löslich, fast unlöslich dagegen Äthylen- und Propylendiammoniumhexachloroosmeat. Waren die umkrystallisierten Salze schon zum grösten Teil sehr schön krystallisiert, so konnten aus der Mutterlauge ganz hervorragend prächtige, häufig sogar messbare Krystalle gezogen werden. Auf Grund des infolge der gleichzeitigen Darstellung analoger Platin- und Iridiumverbindungen mir im Erlanger Laboratorium zur Verfügung stehenden Vergleichsmaterial bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass die Osmiumsalze im Vergleich zu den entsprechenden Platin- und Iridiumsalzen ein weitaus grösseres Krystallisationsvermögen besitzen. Die beobachteten Krystallformen gehören meist dem rhombischen und monoklinen, einige aber auch dem hexagonalen und regulären Systeme an.

V. Monomethylammoniumhexachloroosmeat, $[CH_3NH_3]_2OsCl_6$.

Wurde durch Zusammenbringen einer salzsauren Ammoniumhexachloroosmeatlösung mit Methylammoniumchlorid als prächtig kirschroter Niederschlag gefällt. Er wurde mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkry-

stallisiert. Auf seine Löslichkeit hin untersucht zeigte er sich in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser sehr leicht löslich, gleichfalls leicht löslich in Salzsäure, schwerlöslich in Alkohol. Aus der Mutterlauge schieden sich rotbraune, durchscheinende Krystalle ab, die zunächst einem nach der c-Achse tafelförmig ausgebildeten, regulären Oktaeder mit untergeordneten, oft unvollkommenen Würfelflächen täuschend ähnlich waren, sich aber durch die auftretende Doppelbrechung als anisotrop erwiesen. Nach Groth[1]) haben wir es mit trigonalen, nur pseudooktaedrischen Krystallen zu tun. Sie zeigten einen matten Glasglanz und rauhe Oberflächen.

0,0542 gr Sbst.: 0,0228 gr Os. — 0,0543 gr Sbst.: 0,0227 gr Os. — 0,1042 gr Sbst.: 0,0422 gr Os. — 0,1473 gr Sbst.: 0,0605 gr Os. — 0,0959 gr Sbst.: 0,0393 gr Os.

$[CH_3NH_3]_2OsCl_6$. Ber. Os: 40,84 %. Gef. Os: 42,06 %; 41,80 %; 40,50 %; 41,07 %; 40,98 %.

0,0998 gr Sbst.: 0,0055 gr N [5,5 ccm N bei 727 mm u. 13° C = 4,4 ccm N bei 760 mm u. 0° C = 0,0055 gr N.]

$[CH_3NH_3]_2OsCl_6$. Ber. N: 6,00 %. Gef. N: 5,51 %.

VI. Dimethylammoniumhexachloroosmeat, $[(CH_3)_2NH_2]_2OsCl_6$.

Natriumhexachloroosmeat in verdünnter, salzsaurer Lösung mit Dimethylammoniumchlorid versetzt scheidet nach und nach einen fein krystallinischen, hellrot gefärbten Niederschlag ab, der mit etwas Wasser ausgewaschen und wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde. Der Niederschlag war in kaltem und heissen Wasser, sowie in Salzsäure leicht, in Alkohol schwer löslich. Während man bei schnellem

1 P. v. Groth, Chemische Krystallographie; Leipzig 1906, S. 470.

Abscheiden des Niederschlags durch Abkühlung ein verfilztes, regelloses Haufwerk von orangefarbenen Krystallnadeln erhält, krystallisieren aus der Mutterlauge bei langsamem Verdunstenlassen rhombische Prismen mit dem Makrodoma [∞ P, P̄ ∞]. Die Krystalle sind messbar, gelbrot, durchscheinend, glasglänzend und zeigen lebhaften Pleochroismus. c = c. Achsenfarben: c = gelbrot, a = schwefelgelb. a = b. Achsenebene: ∞ P̄ ∞ (Makropinakoidfläche.)

0,0356 gr Sbst.: 0,0136 gr Os.

$[(CH_3)_2NH_2]_2OsCl_6$. Ber. Os: 38,53%. Gef. Os: 38,21%.

VII. Trimethylammoniumhexachloroosmeat, $[(CH_3)_3NH]_2OsCl_6$.

Die Natriumhexachloroosmeatlösung wurde mit Trimethylammoniumchlorid zusammengebracht. Es entstand zunächst weder in der Hitze noch in der Kälte ein Niederschlag. Auch die Anwendung von Ammoniumhexachloroosmeatlösung führte nicht zum Ziele. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen schieden sich aus der Natriumsalzlösung grosse, hellgelbrote Krystalle aus, in Wasser und Salzsäure leicht löslich, in Alkohol schwer löslich. Nach der krystallographischen Untersuchung schienen sie dem regulären Systeme anzugehören und eine Kombination von Oktaeder mit Würfelflächen zu sein. Allerdings waren sämtliche Krystalle nach einer Oktaederfläche plattig verzerrt. Sie waren durchsichtig bis durchscheinend, zeigten feuchten Glasglanz, sowie stark hervortretenden zonaren Bau.

0,0894 gr Sbst.: 0,0326 gr Os.

$[(CH_3)_3NH]_2OsCl_6$. Ber. Os: 36,47%. Gef. Os: 36,46%.

VIII. Monoäthylammoniumhexachloroosmeat. $[C_2H_5NH_3]_2OsCl_6$.

Fügt man zu Natriumhexachloroosmeatlösung Äthylammoniumchlorid, so entsteht sofort ein prächtig, schar-

lachroter Niederschlag, den man aus Salzsäure umkrystallisiert und mit wenig Wasser wäscht. Der Niederschlag ist in Wasser und Salzsäure leicht löslich, schwerlöslich in Alkohol. Die blättchenförmigen Krystalle lassen sich unter dem Mikroskop als doppelbrechend erkennen und haben, nach den Angaben von Groth, ditrigonal skalenoedrischen Habitus, zeigen negative Doppelbrechung und diamanartigen Glanz. Achsenfarben: c = hellrosa, b = dunkelrot.

0,0664 gr Sbst.: 0,0256 gr Os. — 0,1206 gr Sbst.: 0,0466 gr. Os. $[C_2H_5NH_3]_2OsCl_6$. Ber. Os: 38,52 %. Gef. Os: 38,56 %; 38,64 %.

IX. Diäthylammoniumhexachloroosmeat, $[(C_2H_5)_2NH_2]_2OsCl_6$.

Lässt man zu einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumhexachloroosmeat Diäthylammoniumchlorid fliessen, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Abscheidung statt. Wird aber die Lösung durch Abdampfen etwas eingeengt, so erhält man beim Abkühlen einen gelben krystallinischen Niederschlag. Das umkrystallisierte und getrocknete Salz wurde auf seine Löslichkeitsverhältnisse untersucht, wobei man fand, dass die Löslichkeit in Wasser und Salzsäure den vorhergehenden Salzen gegenüber nur wenig zugenommen hatte, bedeutend aber die Löslichkeit in Alkohol. Der zuerst erhaltene Niederschlag war ein regelloses Haufwerk von zitron- bis orangegelben kleinen, fasrigen Kryställchen, während aus der Mutterlauge schöne gelbrote grosse Krystalle entstanden. Sie zeigten zum Teil gerundete Kanten, vertiefte Flächen, sowie sehr schön ausgebildete Krystallskelette. In dünnen Schichten gelb, in dickeren Schichten rot durchscheinend besassen sie

lebhaften Glasglanz. Sie gehörten dem monoklinen Systeme an.

0,2460 gr Sbst.: 0,0834 gr Os. — 0,1836 gr Sbst.: 0,0636 gr Os. $[(C_2H_5)_2NH_2]_2OsCl_6$. Ber. Os: 34,62% Gef. Os: 33,90%; 34,64%.

X. Triäthylammoniumhexachloroosmeat, $[(C_2H_5)_3NH]_2OsCl_6$.

Gibt man die beiden Komponenten Natriumhexachloroosmeat und Triäthylammoniumchlorid zusammen, so scheidet sich sofort ein krystallinischer Niederschlag ab, der durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt wurde. Das erhaltene Salz ist in Wasser wie in Salzsäure leicht löslich und lässt sich auch mit Alkohol beim Erhitzen in Lösung bringen. Der erste Niederschlag bestand aus orangefarbenen bis goldgelben, kleinen, nadelförmigen Krystallen; die der Mutterlauge entstammenden Krystalle dagegen waren grosse, rotgelbe, prächtig ausgebildete Individuen von monoklinem Habitus. Häufig war eine Kombination von Klinopinakoid, $\infty P \infty$, Protoprisma, ∞P, negativer Hemipyramide, $-P$, und Klinopyramide, mPn, zu beobachten. Die Krystalle waren messbar, karminrot durchscheinend, zeigten lebhaften Glasglanz, starke Dispersion und zonaren Aufbau. Der Achsenaustritt erfolgte auf der Klinopinakoidfläche, $\infty P \infty$.

0,1712 gr Sbst.: 0,0542 gr Os.
$[(C_2H_5)_3NH]_2OsCl_6$. Ber. Os: 31,43% Gef. Os: 31,66%.

XI. N-propylammoniumhexachloroosmeat, $[C_3H_7NH_3]_2OsCl_6$.

Normalpropylammoniumchlorid erzeugte mit Natriumhexachloroosmeat einen hochroten, krystallinischen Niederschlag, der umkrystallisiert und getrocknet wurde. In Wasser und Salzsäure war er leicht, in Alkohol schon in der Kälte beträchtlich löslich. Aus der Mutter-

lauge scheiden sich im Gegensatz zu dem anfänglichen blättchenförmigen Niederschlag sehr grosse, dunkelbraunrote, monokline, messbare Krystalle ab, die durch Wachstumserscheinungen hervorgerufene, rauhe Flächen haben, braunrot durchscheinen und schwachen Glasglanz zeigen.

0,0394 gr Sbst.: 0,0142 gr Os.
$[C_3H_7NH_3]_2OsCl_6$. Ber. Os: 36,52%. Gef. Os: 36,05%.

XII. I-propylammoniumhexachloroosmeat, $[C_3H_7NH_3]_2OsCl_6$.

Lässt man auf eine Natriumhexachloroosmeatlösung Isopropylammoniumchlorid einwirken, so bildet sich ein roter schimmernder Niederschlag, der sich nach dem Umkrystallisieren und Trocknen als ein Haufwerk von blättchenförmigen Krystallen erkennen lässt, die mit Wasser, Salzsäure und Alkohol leicht in Lösung gebracht werden können. Die Mutterlaugenkrystalle sind lange, äusserst flache Prismen von rhombischem oder monoklinen Habitus und zeigen starken Pleochroismus. Längsachse = c. In der Richtung der Längsachse ist Paralellstreifung zu beobachten. Die Krystalle sind braunrot, durchsichtig bis durchscheinend und seidenglänzend.

0,0484 gr Sbst.: 0,0176 gr Os.
$[C_3H_7NH_3]_2OsCl_6$. Ber. Os: 36,46%. Gef. Os: 36,36%.

XIII. Dipropylammoniumhexachloroosmeat, $[(C_3H_7)_2NH_2]_2OsCl_6$.

Mit Dipropylammoniumchlorid ergab die Natriumsalzlösung eine rotgelbe, krystallinische Fällung, die umkrystallisiert und getrocknet wurde und sich leicht in Wasser, Salzsäure und Alkohol lösen liess. Die Krystalle waren zum Teil deutlich ausgebildete, rotgelbe, monokline Prismen, zum Teil erschienen sie als gelbe, durchscheinende, mattglasglänzende Fasern. Im Polarisations-

mikroskop zeigten sie unter gekreuzten Nicols schiefe Auslöschung.

0,0566 gr Sbst.: 0,0176 gr Os.
$[(C_3H_7)_2NH_2]_2OsCl_6$. Ber. Os: 31,43%. Gef. Os: 31,10%.

XIV. N-butylammoniumhexachloroosmeat, $[C_4H_9NH_3]_2OsCl_6$.

Bei der Zugabe von Normalbutylammoniumchlorid zu der gereinigten Natriumhexachloroosmeatlösung fiel sofort ein prächtig roter Niederschlag von kleinen, blättchenförmigen Krystallen aus, die umkrystallisiert, getrocknet und auf ihre Löslichkeit geprüft wurden. Sie waren sowohl in Wasser, als auch in Salzsäure und Alkohol leicht löslich. Die langsam verdunstende Mutterlauge lieferte wunderschöne, monokline Krystalle in blättriger Ausbildung, die meist zu Krystallskeletten vereinigt waren. Die Farbe war im auffallenden Licht charakteristisch braunrot, im durchfallenden Licht prächtig karminrot. Die Krystalle besassen einen eigentümlichen, feuchten Glasglanz.

0,0754 gr Sbst.: 0,0260 gr Os.
$[C_4H_9NH_3]_2OsCl_6$. Ber. Os: 34,62%. Gef. Os: 34,49%.

XV. I-butylammoniumhexachloroosmeat, $[C_4H_9NH_3]_2OsCl_6$.

Als ich der Natriumsalzlösung Isobutylammoniumchlorid zusetzte, gewann ich einen krystallinischen, gelbroten Niederschlag, der sich durch Umkrystallisieren leicht rein erhalten liess. Mit Salzsäure, Wasser oder Alkohol konnte er leicht wieder gelöst werden. Aus der Mutterlauge wurden prächtige, dunkelbraunrote, durchscheinende Krystalle gezüchtet, welche teils prismatische, teils taflige Ausbildung zeigten. Sie besassen zonaren Bau und glas-, fast diamantartigen Glanz. Ob

sie dem rhombischen oder monoklinen System angehörten, war nicht mit Sicherheit festzustellen.

0.0424 gr Sbst.: 0,0144 gr Os. — 0,0658 gr Sbst.: 0,0226 gr Os.
$[C_4H_9NH_3]_2OsCl_6$. Ber. Os: 34,62%. Gef. Os: 33,96%; 34,35%.

XVI. Äthylendiammoniumhexachloroosmeat, $[C_2H_4N_2H_6]OsCl_6$.

Natriumhexachloroosmeatlösung mit Äthylendiammoniumchlorid zusammengebracht, lieferte sofort einen roten, krystallinischen Niederschlag, der durch Umkrystallisieren gereinigt und dann getrocknet wurde. Während Wasser und Salzsäure ihn mit Leichtigkeit lösten, war er in Alkohol nahezu unlöslich. Unter dem Mikroskop konnte man die Krystalle als monokline, dunkelbraunrote, fast undurchsichtige, aber hie und da noch kantendurchscheinende Hohlprismen erkennen, die lebhaften Glasglanz besassen.

0,1406 gr Sbst.: 0,0576 gr Os.
$[C_2H_4N_2H_6]OsCl_6$. Ber. Os: 41,01%. Gef. Os: 40,96%.

XVII. Propylendiammoniumhexachloroosmeat, $[C_3H_6N_2H_6]OsCl_6$.

Zu der Natriumsalzlösung wurde Propylendiammoniumchlorid gegeben und sofort eine braunrote, krystallinische Fällung erhalten, die umkristallisiert und getrocknet sich in Wasser und Salzsäure leicht, in Alkohol dagegen fast unlöslich zeigte. Unter das Mikroskop gebracht konnte der Niederschlag als ein Haufwerk von monoklinen, dunkelbraunroten, undurchsichtigen, mattglasglänzenden Krystallen erkannt werden. Einige Blättchen zeigten sehr deutliche Achsenbilder.

0,0715 gr Sbst.: 0,0287 gr Os.
$[C_3H_6N_2H_6]OsCl_6$. Ber. Os: 39,81%. Gef. Os: 40,14%.

Um einen besseren Überblick über die von mir dargestellten Salze zu geben, habe ich sie in beiliegender Tabelle mit ihren Haupteigenschaften zusammengestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Gutbier

für die Anregung zu dieser Arbeit und die grosse Hilfe, die er mir gewährt hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Als Sohn des jetzigen Kgl. Oberzahlmeisters Karl Julius Maisch und seiner Ehefrau Karoline Friederike, geb. Kümmerle wurde ich am 6. Juni 1886 zu Neu-Ulm Reg.-Bez. Schwaben und Neuburg geboren. Ich gehöre der protestantischen Konfession an und bin meiner Staatsangehörigkeit nach Bayer. Von Neu-Ulm kam ich infolge der Versetzung meines Vaters nach Ingolstadt und Würzburg, wo ich 1892 in die erste Klasse der Volksschule eintrat. Infolge weiterer Versetzungen meines Vaters besuchte ich nacheinander die Volksschule in Nürnberg, die Vorschule in Fürth und die Volksschule in Augsburg. Hier trat ich 1896 von der 4. Klasse aus an das humanistische Gymnasium zu St. Anna über, wo ich $2^1/_2$ Jahre verblieb. 1899 wurde mein Vater nach Nürnberg berufen, weshalb ich das alte Gymnasium in Nürnberg besuchte, von dem aus ich ans Realgymnasium Nürnberg überging. 1906 verliess ich diese Anstalt mit dem Reifezeugnis zur Universität und genügte im folgenden Jahre meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger im k. bayr. 19. Inf.-Reg. zu Erlangen unter gleichzeitiger Immatrikulation an dortiger Universität. Im Verlauf der nächstfolgenden 4 Semester befasste ich mich neben Zoologie, Botanik, Mineralogie und Physik vor allem mit dem Studium der Chemie am chemischen Laboratorium der Universität Erlangen. Ich erwarb mir das Verbandszeugnis und führte unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Gutbier die vorliegende Arbeit aus. Im November 1909 bestand ich das Lehramtsexamen für Chemie in München.